

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09241422
PUBLICATION DATE : 16-09-97

APPLICATION DATE : 08-03-96
APPLICATION NUMBER : 08051677

APPLICANT : ASAHI CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : NISHIHARA HAJIME;

INT.CL. : C08K 9/00 C08K 5/49 C08K 7/00 C08L 25/00 C08L 71/12 C08L101/00

TITLE : PRODUCTION OF RESIN COMPOSITION CONTAINING LIQUID ADDITIVE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a composition, excellent in quality stability and useful for parts, etc., of household appliances with high productivity by adsorbing a readily handleable liquid additive on a compound having a specific particle diameter and then carrying out the stable melt extrusion with a thermoplastic resin.

SOLUTION: (B) A liquid additive [e.g. an organophosphorus compound (B_1), a plasticizer or stabilizer] is adsorbed on (A) a compound having 0.001-50 μ m number-average particle diameter {e.g. a (porous) powder of a thermoplastic resin [concretely a polyphenylene ether (A_1)], a thermosetting resin or a metal (oxide)} and the melt extrusion thereof is carried out together with (C) a thermoplastic resin [e.g. a polystyrene-based resin (C_1), a polyphenylene ethereal resin or polycarbonate-based resin]. Concretely, e.g. the porous powder A_1 in an amount of 1-100 pts.wt. and the component B_1 in an amount of 1-100 pts.wt. respectively based on 100 pts.wt. component C_1 are used.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-241422

(43) 公開日 平成9年(1997)9月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 9/00	K C M		C 0 8 K 9/00	K C M
	K B Y		5/49	K B Y
	K C J		7/00	K C J
C 0 8 L 25/00	L E D		C 0 8 L 25/00	L E D
71/12	L Q P		71/12	L Q P

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-51677

(22) 出願日 平成8年(1996)3月8日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 西原 一

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小松 秀岳 (外3名)

(54) 【発明の名称】 液状添加剤を含有する樹脂組成物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 液状添加剤の取り扱いを容易にするだけでなく、溶融押出し安定性が向上する結果、高い生産性、品質安定性の向上を可能にした、液状添加剤を含有する樹脂組成物の製造方法の提供。

【解決手段】 (A) 熱可塑性樹脂、(B) 数平均粒子直径が0.001~50μmの化合物及び(C) 液状添加剤からなる樹脂組成物の製造方法において、まず (B) に (C) を吸着させた後に、(A) と溶融押出しを行うことを特徴とする液状添加剤を含有する樹脂組成物の製造方法。

(2)

特開平9-241422

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)熱可塑性樹脂、(B)数平均粒子直径が $0.001 \sim 50 \mu\text{m}$ の化合物及び(C)液状添加剤からなる樹脂組成物の製造方法において、まず(B)に(C)を吸着させた後に、(A)と溶融押出しを行うことを特徴とする液状添加剤を含有する樹脂組成物の製造方法。

【請求項2】 (B)が多孔質重合体であり、その数平均孔径が $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ である請求項1記載の液状添加剤を含有する樹脂組成物の製造方法。

【請求項3】 (A)がスチレン系樹脂であり、(B)がポリフェニレンエーテルであり、(C)が有機リン化合物であり、かつ(A)100重量部に対して、(B)が1~100重量部、(C)が1~100重量部である請求項1記載の液状添加剤を含有する樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は液状添加剤を含有する樹脂組成物の製造方法に関する。更に詳しくは、熱可塑性樹脂に液状添加剤を特殊な方法により添加することにより、液状添加剤の取り扱いを容易にするだけでなく、溶融押出し安定性が向上する結果、高い生産性、品質安定性の向上を可能にした、液状添加剤を含有する樹脂組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂は、優れた耐熱性、耐衝撃性を有するために自動車部品、家電部品、OA機器部品を始めとする多岐の分野で使用されている。

【0003】近年かかる分野でより高機能化のために各種ポリマー添加剤が用いられている。例えば、加工性を改良するために流動パラフェン(ミネラルオイル)を添加したり、また難燃性を付与するために有機リン化合物を混合することが通常行なわれている。しかしながら、熱可塑性樹脂を溶融押出する際に、液状添加剤を添加するのに特殊なフィード設備が必要となるだけでなく、取り扱いが煩雑である。更には、液状添加剤と耐熱性の高い熱可塑性樹脂とを溶融混合する場合には、溶融粘度の差が大きいために相分離して生産性が低下したり、未溶融物の発生により外觀が低下する等の問題があった。

【0004】これに対して、独特許DE4024872号公報には、2ゾーンからなる押出機を用い、前段でポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂を $220^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ で溶融し、引き続き後段で添加剤を $50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ で溶融押出しする連続製造方法が開示されている。該公報によれば、樹脂成分と添加剤成分とが分離されているために、生産性がある程度向上するものの、添加剤が多量に添加された場合には、その効果は充分ではなく工業的使用が狭められる。該公報には、液状添加剤と特殊な化合物を前もって吸着させることにより、溶融

押出安定性が飛躍的に向上することが開示されていないし、暗示さえされていない。

【0005】また、吸油性樹脂と液体添加剤とからなる樹脂組成物または特性改良方法が開示されている。例えば、多孔質スチレンージビニルベンゼン共重合体に液状油を吸着せしめた含油樹脂及び熱硬化樹脂からなる樹脂組成物(特公平7-122024号公報)、吸油性架橋重合体に添加剤を含有させた樹脂改質用添加剤と、樹脂からなる樹脂組成物を用いた添加剤のブリード防止方法(特開平5-214114号公報)、樹脂に特定の架橋重合体を練り込むことにより、艶消しされた外觀を得る方法(特開平6-57007号公報)、樹脂に特定の架橋重合体を練り込むことにより、耐衝撃性を向上させる方法(特開平6-73190号公報)、非晶質シリカにリン系難燃剤を含浸させた粉末状難燃剤(特開平7-331244号公報)が知られている。上記公報は樹脂組成物または溶融押出特性以外の特性改良方法についての技術であり、本発明の液状添加剤を含有する樹脂組成物の製造方法と異なる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち液状添加剤の取り扱いを容易にするだけでなく、溶融押出し安定性が向上する結果、高い生産性、品質安定性の向上を可能にした液状添加剤を含有する樹脂組成物の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、液状添加剤を含有する樹脂組成物の高い生産性、品質安定性を有する製造方法を鋭意検討した結果、特定の粒子直径を有する化合物に液状添加剤を吸着させることにより、驚くべきことに溶融押出し安定性が飛躍的に向上することを見出し、本発明に到達した。

【0008】即ち、本発明は、(A)熱可塑性樹脂、(B)数平均粒子直径が $0.001 \sim 50 \mu\text{m}$ の化合物及び(C)液状添加剤からなる樹脂組成物の製造方法において、まず(B)に(C)を吸着させた後に、(A)と溶融押出しを行うことを特徴とする液状添加剤を含有する樹脂組成物の製造方法、とりわけ(B)が多孔質重合体であり、その数平均孔径が $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ である液状添加剤を含有する樹脂組成物の製造方法及び(A)がスチレン系樹脂であり、(B)がポリフェニレンエーテルであり、(C)が有機リン化合物であり、かつ(A)100重量部に対して、(B)が1~100重量部、(C)が1~100重量部である液状添加剤を含有する樹脂組成物の製造方法を提供するものである。

【0009】以下、本発明を詳しく説明する。

【0010】本発明は、(A)熱可塑性樹脂、(B)特定の粒子直径の化合物及び(C)液状添加剤からなる樹脂組成物の製造方法である。

(3)

特開平9-241422

【0011】上記(A)は成形用樹脂組成物の主成分をなし、成形品の強度保持の役割を担い、(C)はポリフェニレンエーテル系樹脂等の熱可塑性樹脂に難燃性や流動性等の機能性を付与するための液状添加剤であり、(B)は(C)を吸着させるための成分である。

【0012】ここで、(B)は数平均粒子直径が0.001~50 μ mであり、好ましくは0.001~20 μ m、更に好ましくは0.001~10 μ mであることが重要である。数平均粒子直径が0.001 μ m未満では、化合物の安定性が低下するために強度が低下し、数平均粒子直径が50 μ mを越えると、吸着能力を低下させたり、成形体の外観を損なう。また、液状添加剤が吸着または吸収され、見掛けの液状添加剤量が減少するために、溶融押出安定性が向上する。特に液状添加剤の吸着能力を促進するために多孔質化合物が好ましい。

【0013】そして、(B)と(C)との比率は1/5~5/1の範囲にあることが好ましい。

【0014】以上の条件を満たす場合には、特に液状添加剤の取り扱いが容易になるだけでなく、押出し安定性が向上することを見出し、本発明を完成した。

【0015】本発明において、上記(A)の熱可塑性樹脂としては、数平均粒子直径が50 μ mを越え、かつ(B)~(C)と相溶もしくは均一分散し得るものであればとくに制限はない。たとえば、ポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリフェニレンエーテル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系等の単独もしくは二種以上を混合したものを使用することができる。ここで、特に熱可塑性樹脂としてポリスチレン系、ポリフェニレンエーテル系、ポリカーボネート系の熱可塑性樹脂が好ましい。上記ポリスチレン系樹脂は、ゴム変性スチレン系樹脂及び/または、ゴム非変性スチレン系樹脂である。

【0016】本発明の熱可塑性樹脂として最も好ましい組み合わせの一つは、ゴム変性スチレン系樹脂(A-1)とポリフェニレンエーテル(A-2)とのポリマーブレンド体であり、(A-1)と(A-2)からなる樹脂成分の100重量部中に占める(A-2)成分の割合は、10~40重量部の範囲が好ましい。(A-2)成分が10重量部未満では、(B)成分として難燃剤を用いた場合、炭化残渣量が少なく難燃性が充分でなく、40重量部を越えると流動性が低下し、好ましくない。(A-2)成分のより好ましい範囲は15~30重量部である。

【0017】本発明において上記(A)として使用するゴム変性スチレン系樹脂は、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体及び必要に応じ、これと共重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、塊状懸濁

重合、溶液重合、または乳化重合することにより得られる。

【0018】このような樹脂の例としては、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体)、AAS樹脂(アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体)、AES樹脂(アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体)等が挙げられる。

【0019】ここで、前記ゴム状重合体は、ガラス転移温度(T_g)が-30℃以下であることが必要であり、-30℃を越えると耐衝撃性が低下する。

【0020】このようなゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)等のジエン系ゴム及び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体(EPDM)等を挙げることができ、特にジエン系ゴムが好ましい。

【0021】上記のゴム状重合体の存在下に重合させるグラフト重合可能な単量体混合物中の必須成分の芳香族ビニル単量体は、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、2,4,5-トリブロモスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

【0022】また、ゴム変性スチレン系樹脂の成分として必要に応じ、芳香族ビニル単量体に共重合可能な単量体成分を一種以上導入することができる。耐油性を高める必要がある場合は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体を用いることができる。

【0023】そして、ブレンド時の溶融粘度を低下させる必要がある場合は、炭素数が1~8のアルキル基からなるアクリル酸エステルを用いることができる。また更に、樹脂組成物の耐熱性を更に高める必要がある場合は、 α -メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、N-置換マレイミド等の単量体を共重合してもよい。単量体混合物中に占める上記ビニル芳香族単量体と共重合可能なビニル単量体の含量は0~40重量%である。

【0024】本発明のゴム変性スチレン系樹脂におけるゴム状重合体は、好ましくは5~80重量%、特に好ましくは10~50重量%、グラフト重合可能な単量体混合物は、好ましくは95~20重量%、更に好ましくは90~50重量%の範囲にある。この範囲外では、目的とする樹脂組成物の耐衝撃性と剛性のバランスが取れなくなる。更には、スチレン系重合体のゴム粒子径は、0.1~5.0 μ mが好ましく、特に0.2~3.0 μ mが好適である。上記範囲内では、特に耐衝撃性が向上

(4)

特開平9-241422

する。

【0025】本発明において使用されるゴム変性スチレン系樹脂の分子量の尺度である還元粘度 η_{sp}/c

(0.5g/dl、30℃測定：マトリックス樹脂がポリスチレンの場合はトルエン溶液、マトリックス樹脂が不飽和ニトリル-芳香族ビニル共重合体の場合はメチルエチルケトン)は、0.30~0.80dl/gの範囲にあることが好ましく、0.40~0.60dl/gの範囲にあることがより好ましい。ゴム変性スチレン系樹脂の還元粘度 η_{sp}/c に関する上記要件を満たすための手段としては、重合開始剤量、重合温度、連鎖移動剤量の調整等を挙げることができる。

【0026】本発明において(A)として使用するポリフェニレンエーテル(以下PPEと略称する。)は、下記式(1)で示される結合単位からなる単独重合体及び/又は共重合体である。

【0027】

【化1】



【0028】但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、それぞれ水素、炭化水素、または置換炭化水素基からなる群から選択されるものであり、互いに同一でも異なってもよい。

【0029】このPPEの具体的な例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体等が好ましく、中でもポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が好ましい。かかるPPEの製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第3,306,874号明細書記載の方法による第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば2,6-キシレノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第3,306,107号明細書、米国特許第3,257,357号明細書、米国特許第3,257,358号明細書、及び特公昭52-17880号公報、特開昭50-51197号公報に記載された方法で容易に製造できる。本発明にて用いる上記PPEの還元粘度 η_{sp}/c (0.5g/dl、クロロホルム溶液、30℃測定)は、0.20~0.70dl/gの範囲にあることが好ましく、0.30~0.60dl/gの範囲にあることがより好ましい。PPEの還元粘度に関する上記要

件を97sp/C満たすための手段としては、前記PPEの製造の際の触媒量の調整などを挙げることができる。

【0030】本発明において前記(B)として使用する数平均粒子直径が0.001~50 μm の化合物は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、金属、金属酸化物、難燃剤、補強剤、セラミック、耐光剤、着色剤等の粉体または多孔質粉体である。

【0031】上記(B)の量は、(A)熱可塑性樹脂100重量部に対して、好ましくは1~100重量部、更に好ましくは、1~50重量部、最も好ましくは、5~20重量部である。

【0032】前記(B)としての熱可塑性樹脂は、数平均粒子直径が0.001~50 μm 、好ましくは0.001~0.1 μm の要件を満足していれば、(A)熱可塑性樹脂と同一であってもよい。例えば、ポリフェニレンエーテル、芳香族ビニル単量体とその単量体と共重合可能な単量体からなる芳香族ビニル系共重合体、4フッ化エチレン等のフッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアリレート、ポリフェニレンスルフィド等である。

【0033】前記(B)としての熱硬化樹脂は、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体等の芳香族ビニル単量体と複数個の不飽和結合を有する架橋性単量体との共重合体、メタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルと上記架橋性単量体との共重合体、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フラン樹脂、尿素樹脂、キシレン樹脂、シリコン樹脂、ジアリルフタレート、アラミド等である。

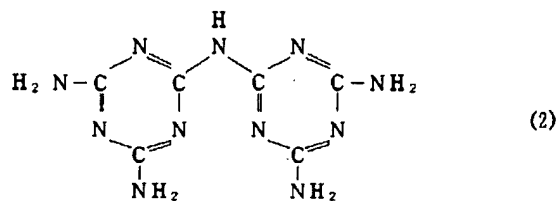
【0034】前記(B)としての難燃剤としてのトリアジン骨格含有化合物は、リン系難燃剤の難燃助剤として一層の難燃性を向上させるための成分である。その具体例としては、メラミン、下記式(2)で表わされるメラム、下記式(3)で表わされるメレム、メロン(600℃以上でメレム3分子から3分子の脱アンモニアによる生成物)、下記式(4)で表わされるメラミンシアヌレート、下記式(5)で表わされるリン酸メラミン、下記式(6)で表わされるサクシノグアナミン、アジボグアナミン、メチルグルタログアナミン、下記式(7)で表わされるメラミン樹脂、下記式(8)で表わされるBTRезин等を挙げることができるが、耐揮発性の観点から特にメラミンシアヌレートが好ましい。

【0035】

【化2】

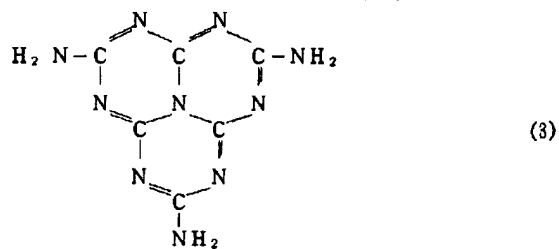
(5)

特開平9-241422



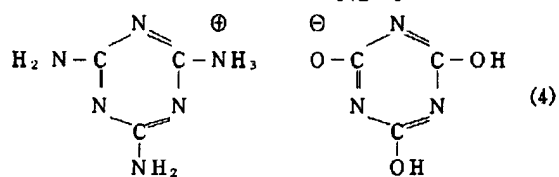
【0036】

【化3】



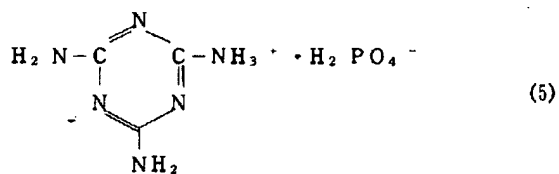
【0037】

【化4】



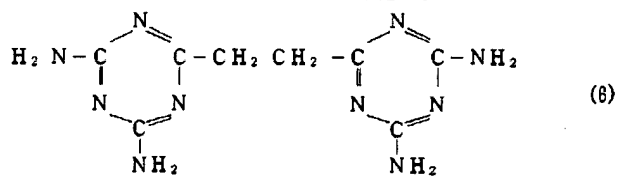
【0038】

【化5】



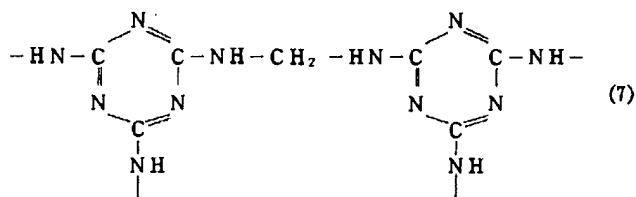
【0039】

【化6】



【0040】

【化7】

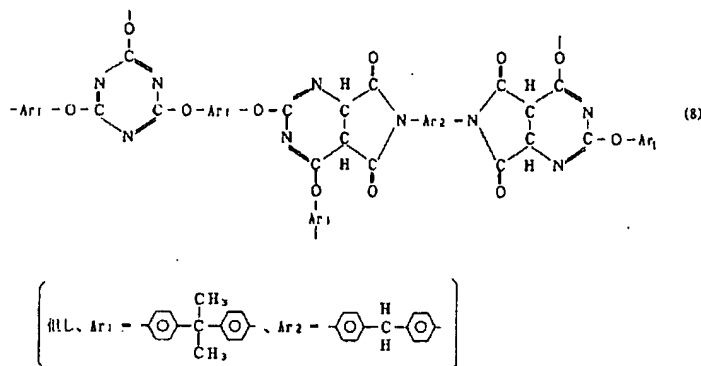


【0041】

【化8】

(6)

特開平9-241422



【0042】本発明において前記(C)として使用する液状添加剤は25℃で液状であり、(A)熱可塑性樹脂に特殊機能を付与するための成分である。

【0043】ここで、液状添加剤は、可塑剤、安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、有機リン化合物、着色剤、発泡剤、滑剤、香料、老化防止剤等である。

【0044】上記(C)の量は、(A)熱可塑性樹脂100重量部に対して、好ましくは1～100重量部、更に好ましくは、1～50重量部、最も好ましくは、5～20重量部である。

【0045】上記可塑剤の例としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル等のフタル酸エステル、フタル酸ブチルベンジルエステル等のフタル酸混基エステル、コハク酸ジイソデシル、アジピン酸ジオクチル等の脂肪酸2塩基酸エステル、ジエチレングリコールジベンゾエート等のグリコールエステル、オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル等の脂肪酸エステル、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油等のエポキシ可塑剤であり、その他、トリメリット酸トリオクチル、エチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、アセチルクエン酸トリブチル、塩素化パラフィン、ポリプロピレンアジベート、ポリエチレンセバケート、トリアセチン、トリブチリン、トルエンスルホンアミド、アルキルベンゼン、ビフェニル、部分水添ターフェニル、ショウノウ等を挙げることができる。

【0046】前記(C)としての安定剤の例としては、金属石ケン、鉛安定剤、有機錫安定剤、複合安定剤、エポキシ化合物等を挙げることができる。

【0047】前記発泡剤の例としては、アゾビスフォルムアミド、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾアミノベンゼン等のアゾ系発泡剤、N, N' ジメチルN, N' ジニトロソテレフタルアミド、N, N' ジニトロソペンタメチレンテトラミン等のN-ニトロソ系発泡剤、ベン

ゼンスルフォニルヒドラジド、トルエン4スルフォニルヒドラジド、ベンゼン1, 3ジスルフォニルヒドラジド等のスルフォニルヒドラジド等を挙げることができる。

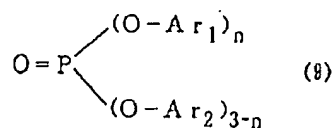
【0048】前記(C)としての滑剤の例としては、流動パラフィン等の炭化水素系滑剤、脂肪酸系滑剤、脂肪酸アミド系滑剤、アルコール系滑剤、金属石ケン類等を挙げることができる。

【0049】そして、前記(C)としての有機リン化合物の例としては、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ビホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル等である。より具体的には、トリフェニルフォスフェート、メチルネオペンチルフォスファイト、ヘンタエリスリトールジエチルジフォスファイト、メチルネオペンチルフォスフォネート、フェニルネオペンチルフォスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジフォスフェート、ジシクロペンチルハイポジフォスフェート、ジネオペンチルハイポフォスファイト、フェニルピロカテコールフォスファイト、エチルピロカテコールフォスフェート、ジピロカテコールハイポジフォスフェートである。

【0050】ここで、特に有機リン化合物として、下記式(9)で表わされる芳香族系リン酸エステル単量体、下記式(10)で表わされる芳香族系リン酸エステル縮合体が好ましい。

【0051】

【化9】

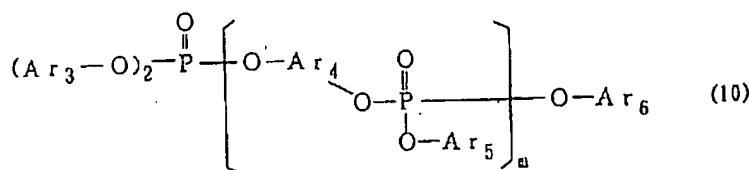


【0052】

【化10】

(7)

特開平9-241422

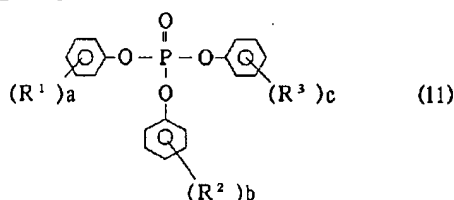


【0053】(但し、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 はフェニル基、キシレニル基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ブチルフェニル基、4,4'-ジオキシジアルキルアルカン基から選ばれる芳香族基である。また、 n は0~3の整数を表わし、 m は1以上の整数を表わす。)

上記芳香族系リン酸エステル単量体の中でも、特にヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステル単量体、例えば、上記式(9)に示したトリクレジルフォスフェートやトリフェニルフォスフェート等に1個または2個以上のフェノール性水酸基を含有したリン酸エステル単量体、または下記式(11)に示した芳香族リン酸エステル単量体が好ましい。

【0054】

【化11】



【0055】(式中、 a 、 b 、 c は1から3、 R_1 、 R_2 、 R_3 は水素または炭素数が1から30の炭化水素であり、化合物全体として、置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 の炭素数の合計が平均12から25である。ここで、異なった置換基を有する、複数の芳香族リン酸エステルからなる場合には、上記難燃剤の置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 の炭素数の合計は、数平均で表し、上記難燃剤中の各芳香族リン酸エステル成分の重量分率と、各成分の置換基の炭素数の合計との積の和である。)

また前記芳香族リン酸エステル縮合体の中でも、特にテトラフェニルビスフェノールAジフォスフェート、テトラクレジルビスフェノールAジフォスフェート等が好ましい。

【0056】本発明において必要に応じて、(C)としての有機リン化合物以外の難燃剤、またはシリコーンオイル、シリカ、アラミド繊維から選ばれる一種以上の難燃剤を配合することができる。

【0057】本発明において樹脂組成物の衝撃強度を一層向上させる場合には、必要に応じて、スチレン系熱可塑性エラストマーを配合することができ、更にその他の酸化防止剤、その他の紫外線吸収剤、錫系熱安定剤、その他の無機系やハロゲン系難燃剤、ステアリン酸やステアリン酸亜鉛等の滑剤、充填剤、ガラス繊維等の補強

剤、染料や顔料等の着色剤等を添加することができる。

【0058】本発明の製造方法により得られた樹脂組成物は、(A)ゴム変性スチレン系樹脂を必須成分とし、必要に応じてゴム非変性スチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテルを配合した熱可塑性樹脂100重量部に対して、(B)多孔質芳香族ビニル系共重合体が1~100重量部、(C)芳香族リン酸エステルである液状添加剤が1~100重量部、難燃剤が0~30重量部、流動性向上剤が0~10重量部、スチレン系熱可塑性エラストマーが0~20重量部を配合することが好ましい。ここで上記範囲内では、難燃性等の機能、成形加工性(流動性)、耐衝撃性及び耐熱性のバランス特性が優れている。

【0059】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限を受けるものではない。

【0060】尚、実施例、比較例における測定は、以下の方法もしくは測定機を用いて行なった。

【0061】(1)(B)成分の数平均粒子直径、数平均孔径

電子顕微鏡により各粒子の数平均粒子直径を求めた。即ち、各粒子を球と仮定し、長径と短径の算術平均を各粒子の平均直径とする。そして、100個の粒子の平均直径の算術平均により数平均粒子直径を求めた。数平均孔径も同様の方法により求めた。

【0062】(2)ゴム変性スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテルの還元粘度 η_{sp}/C

ゴム変性スチレン系樹脂1gにメチルエチルケトン18mlとメタノール2mlの混合溶媒を加え、25℃で2時間振とうし、5℃、18000rpmで30分間遠心分離する。上澄み液を取り出しメタノールで樹脂分を析出させた後、乾燥した。

【0063】このようにして得られた樹脂0.1gを、ゴム変性ポリスチレンの場合はトルエンに溶解し、ゴム変性アクリロニトリル-スチレン共重合樹脂の場合はメチルエチルケトンに溶解し、濃度0.5g/dlの溶液とし、この溶液10mlをキャノン-フェンスケ型粘度計に入れ、30℃でこの溶液落下時間 T_1 (秒)を測定した。一方、別に同じ粘度計で純トルエンまたは純メチルエチルケトンの落下時間 T_0 (秒)を測定し、以下の数式により算出した。

【0064】 $\eta_{sp}/C = (T_1/T_0 - 1)/C$
C: ポリマー濃度(g/dl)

(8)

特開平9-241422

一方、ポリフェニレンエーテルの還元粘度 η_{sp}/C については、0.1gをクロロホルムに溶解し、濃度0.5g/dlの溶液とし、上記と同様に測定した。

【0065】(3) Izod衝撃強度
ASTM-D256に準拠した方法で23℃で測定した。

【0066】(Vノッチ、1/8インチ試験片)

(4) Vicat軟化温度
ASTM-D1525に準拠した方法で測定し、耐熱性の尺度とした。

【0067】(5) メルトフローレート (MFR)
溶融流動性の指標でASTM-D1238に準拠した方

ポリブタジエン	10.5重量%
スチレン	74.2重量%
エチルベンゼン	15.0重量%
α -メチルスチレン2量体	0.27重量%
ト-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート	0.03重量%

次いで、上記混合液を攪拌機付の直列4段式反応機に連続的に送液して、第1段は攪拌数190rpm、126℃、第2段は50rpm、133℃、第3段は20rpm、140℃、第4段は20rpm、155℃で重合を行った。引き続きこの固形分73%の重合液を脱揮装置に導き、未反応単量体及び溶媒を除去し、ゴム変性芳香族ビニル樹脂を得た(HIPSと称する)。得られたゴム変性芳香族ビニル樹脂を分析した結果、ゴム含量は12.1重量%、ゴムの重量平均粒子径は1.5 μ mであり、還元粘度 η_{sp}/C が0.53であるゴム変性ポリスチレン(以後、HIPSと称する)であった。

【0071】(ロ)(B)成分

ポリフェニレンエーテル(PPE)

酸素吹き込み口を反応機底部に有し、内部に冷却用コイル、攪拌羽根を有するステンレス製反応機の内部を窒素で充分置換したのち、臭化第2銅54.8g、ジ-*n*-ブチルアミン1110g、及びトルエン20リットル、*n*-ブタノール16リットル、メタノール4リットルの混合溶媒に2,6-キシレノール8.75kgを溶解して反応機に仕込んだ。攪拌しながら反応機内部に酸素を吹き込み続け、内温を30℃に制御しながら90分間重合を行った。重合終了後、析出したポリマーを濾別した。これにメタノール/塩酸混合液を添加し、ポリマー中の残存触媒を分解し、さらにメタノールを用いて充分洗浄した後乾燥し、粉末状のポリフェニレンエーテルを得た(PPEと称する)。数平均粒子径は5 μ m、還元粘度 η_{sp}/C は0.41dl/gであった。

【0072】メラミンシアヌレート(MC)

数平均粒子径5 μ mのメラミンシアヌレート(日産化学工業(株)製MC610(以後、MCと称する))を用いた。

【0073】多孔質スチレン-ジビニルベンゼン共重合体

法で測定した。荷重5kg、溶融温度200℃の条件で10分間あたりの押出量(g/10分)から求めた。

【0068】(6) 難燃性

UL-94に準拠したVB(Vertical Burning)法により評価した。(1/8インチ試験片)実施例、比較例で用いる各成分は以下のものを用いた。

【0069】(イ) 熱可塑性樹脂(A成分)

ポリブタジエン{(シス1,4結合/トランス1,4結合/ビニル1,2結合重量比=95/2/3)(日本ゼオン(株)製、商品名Nipol 122 OSL)}を、以下の混合液に溶解し、均一な溶液とした。

【0070】	10.5重量%
	74.2重量%
	15.0重量%
	0.27重量%
	0.03重量%

数平均粒子径10 μ m、数平均孔径0.01 μ mの標記共重合体[三菱化学製ダイヤイオンMP-A(以後、SDVと称する)]を用いた。

【0074】(ハ) 有機リン化合物(C成分)

ビスノニルフェニルフェニルフォスフェート(BNPPと称する)

ノニルフェノール287.3重量部(モル比2.0)、塩化アルミニウム0.87重量部(モル比0.01)をフラスコに取り90℃でオキシ塩化リン100重量部(モル比1.0)を1時間かけて滴下した。生成した中間体にフェノール61.4重量部(モル比1.0)を加え、更に反応させた。反応を完結させるために、徐々に昇温し最終的には180℃まで温度を上げてエステル化を完了させた。次いで反応生成物を冷却し、水洗して触媒及び塩素分を除去してリン酸エステル混合物(以下FR-1と称する)を得た。この混合物をGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー 東ソー(株)製、HLC-8020 移動相テトラヒドロフランにより分析したところ、ビス(ノニルフェニル)フェニルフォスフェート(以下BNPPと称する)と、トリスノニルフェニルフォスフェート(以下TNPPと称する)と、ノニルフェニルジフェニルフォスフェート(以下NDPPと称する)と、ノニルフェノールからなり、重量比がそれぞれ77.8/11.3/8.4/2.5であった。

【0075】上記芳香族リン酸エステル単量体混合物(FR-1)を蒸留、さらに液体クロマトグラフィによる分取分別により、BNPPを得た。

【0076】実施例1~3 比較例1,2

バレル内径55mmの単軸押出機(東芝機械(株)製L/D=32)を用い、表1記載の樹脂組成物を溶融押出しを行なった。回転数125rpm、シリンダー温度230℃、吐出量50kg/hで表1の条件で溶融混練

(9)

特開平9-241422

した。表1にその結果を示す。なお、表1中の熔融押出特性の欄に「不安定」とあるが、これはホッパーから押出機への原料の食い込みが一定でなく、かつ押出の吐出量変動が大きいことを示す。

【0077】樹脂成分を構成する各成分の添加方法

I：(B)成分に(C)成分を少量ずつ添加し、吸着さ

せ、(C)成分と(B)成分からなるブレンド物を(A)成分と混合する。

【0078】II：(A)成分、(B)成分および(C)成分を同時に混合する。

【0079】

【表1】

		比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	比較例2
樹脂組成物	(A) HIPS	100	100	100	100	100
	(B) PPE		10			10
	MC			10		
	SDV				10	
	(C) BNPP	10	10	10	10	10
各成分の添加方法		II	I	I	I	II
熔融押出特性		不安定	良好	良好	良好	不安定
物性	MFR (g/10分)	20	12	18	17	18
	アイゾット衝撃強さ kgcm/cm	7	7	5	5	6
	溶融軟化温度℃	90	97	92	92	89
	難燃性 UL-94	HB *	V-2	V-2	V-2	HB *

【0080】HB* UL-94において、V-0、V-1、V-2のいずれにも該当しない規格。

【0081】I：(B)成分に(C)成分を少量ずつ添加し、吸着させ、(C)成分と(B)成分からなるブレンド物を(A)成分と混合する。

【0082】II：(A)成分と(B)成分と(C)成分を同時に混合する。

【0083】

【発明の効果】本発明は、液状添加剤の取り扱いを容易にするだけでなく、熔融押出し安定性が向上する結果、高い生産性、品質安定性の向上を可能にした、液状添加剤を含有する樹脂組成物の製造方法に関する。

【0084】この製造方法により得られる組成物は、家電部品、OA機器部品等に好適であり、これら産業界に果たす役割は大きい。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
C08L 101/00

識別記号 庁内整理番号

FI
C08L 101/00

技術表示箇所